

United States Patent [19]

[11] **4,410,570**

Kreuzer et al.

[45] **Oct. 18, 1983**

[54] **COMPOSITIONS CONTAINING
LIQUID-CRYSTALLINE PHASES**

[75] **Inventors:** Franz-Heinrich Kreuzer, Martinsried;
Magdi E. Gawhary, Munich, both of
Fed. Rep. of Germany

[73] **Assignee:** Consortium für Elektrochemische
Industrie GmbH, Munich, Fed. Rep.
of Germany

[21] **Appl. No.:** 352,422

[22] **Filed:** Feb. 25, 1982

[30] **Foreign Application Priority Data**
Mar. 16, 1981 [DE] Fed. Rep. of Germany 3110048

[51] **Int. Cl.³** B05D 3/02

[52] **U.S. Cl.** 427/374.1; 252/299.01;
252/299.6; 427/162; 427/163; 427/165;
427/314; 427/316; 427/331; 427/385.5;
427/387; 428/1; 525/475; 525/479

[58] **Field of Search** 252/299.01, 299.6;
428/1; 525/475, 479; 427/398.1, 385.5, 314,
162, 316; 163, 331, 165, 399, 374.1; 528/15

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,358,391 11/1982 Finkelmann et al. 252/299.01

Primary Examiner—Thurman K. Page

[57] **ABSTRACT**

This invention relates to compositions containing liquid-crystalline phases which comprises a cyclic organopolysiloxane having mesogenic molecules chemically bonded thereto.

7 Claims, No Drawings

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-165480

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
C 09 K 3/34 1 0 1 7229-4H
C 08 G 77/38 7019-4J
C 09 K 3/34 1 0 2 7229-4H
// G 01 K 11/16 7269-2F
G 02 F 1/13 7448-2H
G 09 F 9/00

⑭ 公開 昭和57年(1982)10月12日

発明の数 2
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ 液晶相を有する組成物及びその製法

⑯ 出 願 人 コンゾルテイウム・フュール・
エレクトロヒエーミツシエ・イ
ンゾストリー・ゲゼルシャフト
・ミット・ベシユレンクテル・
ハフツング
ドイツ連邦共和国ミュンヘン70
ツイールシユタットストラーセ
20

⑰ 特 願 昭57-40333

⑱ 出 願 昭57(1982)3月16日

優先権主張 ⑲ 1981年3月16日 ⑳ 西ドイツ
(DE) ㉑ P3110048.1

㉒ 発 明 者 フランツ・ハインリッヒ・クロ
イツアー
ドイツ連邦共和国マルチンスト
リート・ヨゼフ・ゲルシュトナ
ー・シュトラッセ14デー

㉓ 復 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

液晶相を有する組成物及びその製法

2 特許請求の範囲

1. 化学結合しているメソゲン基少なくとも

1個を有する環式オルガノポリシロキサン
の群類からの化合物少なくとも1種を含有する
液晶相を有する組成物。

2. ネマチック相か又はコレステリック相を有
する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 分子内で化学結合しているネマトゲン及
びコレステリノゲンもしくはキラルの分子
を有する環式オルガノポリシロキサンを含有
する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 光電子学、情報記憶、検査技術、温度検知
の分野で又はエレクトログラフィ法で使用する
特許請求の範囲第1項〜第3項いずれか1つ
に記載の組成物。

5. シートの被覆に使用する特許請求の範囲第
1項〜第3項いずれか1つに記載の組成物。

6. 化学結合しているメソゲン基少なくとも

1個を有する環式オルガノポリシロキサンの
群類からの化合物少なくとも1種を含有する
液晶相を有する組成物を製造する方法におい
て、環式ポリオルガノ水素シロキサンをシロ
キサン水素に対して約等モル量でビニル置換
されているメソゲン分子と、場合により溶
液中で、81-結合の水素の脂肪族多重結合へ
の付加を促進する触媒の存在において反応さ
せることにより得られる単一成分を含有する
液晶相を有する組成物の製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、液晶相を有する組成物に関する。
既に西ドイツ国特許公開第2944891号
明細書により化学結合しているメソゲン基を
有するオルガノポリシロキサンをベースとする
液晶相を有する組成物が提案された。

メソゲン基で変性されている長鎖状オルガ
ノポリシロキサンの場合、液晶状態への変換に
は高い秩序度を達成するために長い調製時間を

必要とするという点でしばしば困難が生じる。前記種類の短繊維のものは自然に配向するが、殆んどの場合不所望な粘着性を有する。

本発明の課題は、周囲温度で非粘着でありかつガラス転移温度を上回った後で容易に配向可能、即ち高い秩序の液晶状態へ容易に変換可能であるような液晶相を有する種類のものを見出すことであつた。

ところで、この課題がメソーゲン基の基幹として環式オルガノポリシロキサンを選択することにより解決されることが判明した。

本発明の目的は、化学結合しているメソーゲン基少なくとも1個を有する環式オルガノポリシロキサンの群類からの化合物少なくとも1種を含有する液晶組成物である。

環式オルガノポリシロキサンとして81-環原子3〜20個、特に4〜7個を有するものを使用すると優れている。

更に、ネマチック性又はコレステリック性を有する組成物が優れている。それ故、特に本発

明はネマチック性又はコレステリック性を有する環式オルガノポリシロキサン、ネマチック性を有する環式オルガノポリシロキサンの混合物、コレステリック性を有する環式オルガノポリシロキサンの混合物、ネマチック性及びコレステリック性を有する環式オルガノポリシロキサンの混合物、並びに同一分子に置換基としてネマトーゲン分子かつまたコレステリノーゲン分子もしくはキラル分子を有するような環式オルガノポリシロキサンを包含する。

所望の場合には、本発明による組成物は更に直鎖状のメソーゲン基を有するオルガノポリシロキサンを含有してよい。

少なくとも1個のメソーゲン基で変性された環式オルガノポリシロキサン化合物は全面的にスメクチックか又は例えばキラルの性質を有し得る。コレステリック性又はネマチック性の成分を含有するコレステリック特性又はネマチック特性を有する組成物はネマチック成分少なくとも1種をスメクチックか又はキラルの成分と

混合して調製する。スメクチック成分及びキラル成分の割合は一般に60%を上回らない。

メソーゲン基で変性された環式オルガノポリシロキサンを基幹とする本発明による組成物は、繊維の高分子オルガノポリシロキサンで固定されるのとはほぼ同じガラス温度及び透明化点を有する。しかし他方それらはガラス温度と透明化点との間の温度範囲で、メソーゲン置換された短い連続長のオルガノポリシロキサンと同様に容易に配向可能である。更に、本発明によりメソーゲン置換基の基幹として環式オルガノポリシロキサンを使用することにより、高い重合度の直鎖状オルガノポリシロキサンとは異なり、メソーゲン基の連続長、特にそれから生じる本来のメソーゲン官能基のオルガノシロキサン基幹からの距離（スペーサー連続長）に関するメソーゲン基の選択は易配向可能性に關みて殆んど絶対的ではないという利点が得られる。更に、本発明による組成物ではその温度安定性及び化学的安定性が有利である。

本発明による組成物の製造は単一成分の混合により行なう。単一成分は種々の環の大きさを有してよくかつ既に記載したように種々のメソーゲン基を有してよい。

例えば、本発明による液晶相を有する単一成分は環式ポリシロキサン基幹に対するメソーゲン分子のグラフト反応により得られる。他の反応法はメソーゲン基で置換されているオルガノシクロランの加水分解による。

単一成分の優れた製法は、環式ポリオルガノ水素シロキサンをシロキサン水素の量に対して約等モル量でビニル置換されたメソーゲン分子と、81-結合水素の脂肪族多重結合への付加を促進する触媒の存在において場合により溶液中で反応させることを特徴とする。

グラフト反応を、絶対的に必要というわけではないが、溶剤、例えば石油エーテル、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン又は塩化メチレン中に行なうことができる。

反応温度は決定的な反応パラメータではない。

優れた絶縁は20~150℃である。

本発明で使用する環式オルガノ水素ポリシロキサンは、開いている環の大きさ1分子当たりSi-環原子数3~20個である。この環式ポリシロキサンの有機基としては化学的に入手が容易であるのでメチル基が置れている。しかし、他のアルキル基、例えばエチル基、プロピル基、並びに芳香族置換基、例えばフェニル基が該当する。

出発物質中のSi-H-結合の割合は実際的な理由で環素原子の数を上回るべきではない。それというのもSi-H-結合が非常に高い場合にはしばしばグラフト反応で水素発生が認められ、これは再現不可能な結果をもたらす得るからである。いずれにせよ、有用なSi-H-分はそれにより達成されるメソ-ゲン基の充満密度(Besetzungsdichte)と共に、必要空間又は用途に特有の要件並びに重合体基幹とメソ-ゲン分子との間の及び隣接するメソ-ゲン分子同士の相互作用の強さのようなメソ-ゲン分子の性質に

より決定される。

基本的に、メソ-ゲン分子としては、これが環式オルガノポリシロキサン基幹へのグラフト反応に対し有能性ビニル基を有する場合メソ-ゲン性を有するすべての化合物が該当する。

メソ-ゲン性を有する官能基は既に広範囲に文献に記載されている。これに関しては包括的な文献：ダイートリツヒ及びその他共著(Dietrich et al)、"フリュエツツング・クリスタレ・イン・タペレン(Flüssige Kristalle in Tabellen)"(VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 在、1974年)が挙げられる。

特に、ビニル基を有するシクロヘキサンの誘導体、例えばシクロヘキシル-カルボン酸-フェニルエステル、シクロヘキシル-フェニルエーテル、シクロヘキシル-ベンゼン、シクロヘキシル-カルボン酸-シクロヘキシルエステル、ビシクロヘキシル誘導体が該当する。更に、ビニル基を有するステレンの誘導体、安息香

酸フェニルエステルの誘導体、ベンジリデンアニリン、アゾベンゼンの誘導体、アゾキシベンゼンの誘導体、ビフェニルのアルキル-及びアルコキシ誘導体、ソッフ塩基及びステロイド、例えばコレステリン及びコレスタンの誘導体が挙げられる。

しばしば、~~キラル構造は~~それ自体で(即ちシクロポリシロキサン基幹にグラフトしていない)メソ-ゲン性を有していないキラル構造はメソ-ゲン分子として、ネマト-ゲン成分と一緒にコレステリック相を有する組成物を生成するのに好適である。

本来のメソ-ゲン官能基とシクロオルガノポリシロキサン基幹との間にはフレキシブルな結合が存在すべきであり、その結合は最も好適にはシロキサン基幹と本来のメソ-ゲン官能基との間の結合員としてのメチレン基3~8個により実現される。

しばしば用途に特有の理由から、メソ-ゲン原子が極性基、例えばニトリル基を含有して高

誘電性の異方性効果を生ぜしめると望ましい。

触媒としては、既に従来Si-結合の水素を脂肪族多重結合に付加するのに使われたすべての触媒が該当する。この例は限分散性で金属性の、場合により活性炭のようなベース上に施した白金、ルテニウム、ロジウム並びにこれら元素の化合物及び複合体、例えば $PtCl_4$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$ 、 Pt /オレフィン-、 Pt /アルコール-、 Pt /エーテル複合体等である。

本発明による液晶相を有する組成物は温度表示に使用することができる。例えば、この種の使用は医学分野、工材の非破壊検査(熱流性)もしくはマイクロ電子工学における検査である。更に、重要な用途は電磁分野の光学ディスプレイである(光電子工学)。他の使用可能性はエレクトログラフ法、光変調又は例えば偏光シートとしての使用である。特に、本発明による組成物は流動性が優れているのでシートの被覆に相当である。この際に、ガラス温度と透明

化温度との間の温度範囲でシート上にローラ被覆すれば十分である。この工程では高い秩序の液晶状態における分子の配向が同時に達成され、これはガラス温度以下に冷却する際にも維持される。

次に本発明を実施例により詳説する。

例 1

4-プロペン-2-オキシ-安息香酸-4'-フェニルフェニルエステルをペンタメチルシクロペンタシロキサンにグラフト反応させて得られる生成物

a) 臭化アリルを稀カセイソーダ中の4-ヒドロキシ安息香酸メチルエステルに加える。次いでけん化し、その遊離酸を生成し、最後に乾燥したその酸を塩化チオニルで相応する酸塩化物に変換する。アリルオキシベンゾイルクロリドが得られる(沸点113~115℃/0.1 mm Hg)。

b) アリルオキシベンゾイルクロリド5.8 gを4-フェニルフェノール5.1 gと、トルエ

ン80 g中、ジメチルホルムアミド0.5 gの存在において80℃に4時間加熱する。HCl発生下に4-プロペン-2-オキシ-安息香酸-4'-フェニルフェニルエステル(1)が生じる。終結時に反応混合物を濃縮しかつトルエンから再結晶させる。収量は8.1 g(理論量の82%)である、融点142℃。

c) (1) 0.6 gをペンタメチルシクロペンタシロキサン1.2 gと、塩化メチレン20 g中でシクロペンタジエニル-Pt-シクロリドの形の白金100 ppmの存在において3時間回流下に沸騰させる。次いで、塩化メチレンを除去しかつ目的物を真空中で乾燥させる。それはガラス温度56℃を有しかつ172℃で等方性に転移する。

例 2

4-プロペン-2-オキシ-安息香酸-4'-フェニルフェニルエステル及び4-プロペン-2-オキシ安息香酸コレステリルエステルをペンタメチルシクロペンタシロキサンにグラフト反

応させて得られる生成物

a) 例1の(I)と同様に、アリルオキシベンゾイルクロリドをコレステリンと、ジメチルホルムアミドの存在において反応させることにより4-プロペン-2-オキシ-安息香酸コレステリルエステル(II)を生成する。この生成物は透明化点230℃を有する。

b) (I) 5 g及び(II) 4.4 gをペンタメチルシクロペンタシロキサン1.82 gと例1と同様に反応させる。

目的物はガラス温度48℃を有しかつ190℃で等方性に転移する。1分子当たり異なる2個のメゾーゲン基を有するシクロオルガノポリシロキサンを2枚のガラス板の間に挿入し、140℃に加熱する。ガラスを軽くすりすべし自然配向が起り、これは黄緑色の反射色($\lambda_{max}=632\sim680\text{ nm}$)により認められる。

例 3

メゾーゲン基で変性した例2による環式シロキサンを温度140℃で60分加熱したローラを

用いてプラスチックシート上に塗す。他の補助手段なしにコレステリック・ネマチック相の黄緑色の反射色を呈しかつそれが室温への冷却後にも保持されるフィルムが得られる。このフィルムは不粘着性である。

代理人 弁理士 矢野 廣 雄



第1頁の続き

- ⑫発明者 マグデイ・エル・ガウハルフ
ドイツ連邦共和国ミュンヘン40
アグネスシュトラッセ18-2
- ⑬発明者 ライナー・ヴインクラー
ドイツ連邦共和国ミュンヘン83
オスカール-エム-グラーフ-
リング24
- ⑭発明者 ハイノ・フィンケルマン
ドイツ連邦共和国クラウスター
ル-ツエラーフェルト・ゴスラ
ーシェ・シュトラッセ59